

51

Int. Cl.:

F 01 n, 3/14

7

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 14 k, 3/14

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 046 180

Aktenzeichen: P 20 46 180.7

Anmeldetag: 18. September 1970

Offenlegungstag: 9. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

33

Unionspriorität

35

Datum: 22. September 1969

36

Land: V. St. v. Amerika

37

Aktenzeichen: 859765

38

Bezeichnung: Verfahren zum Reinigen von Abgasen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Ford-Werke AG, 5000 Köln

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Jones, James H., Dearborn;
Weaver, Ervin E., Livonia; Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2046 180

DR. A. KOHLER M. SCHROEDER
PATENTANWÄLTETELEFON: 374742
TELEGRAMME: CARBOPAT8 MÜNCHEN 13
FRANZ-JOSEPH-STRASSE 48

US-51 - Dr. K/DE

Ford-Werke AG, Köln-DeutzVerfahren zum Reinigen von Abgasen

Die Erfindung befaßt sich mit einem Verfahren zur wirksamen Entfernung von Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffen und Stickoxyden aus dem Abgas von Innenverbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen. Die Reinigung wird bewirkt, indem das Abgas eines nahe dem stöchiometrischen Brennstoff-Luftverhältnis arbeitenden Motors durch einen Hochtemperaturkatalysator geleitet wird. Dieser Katalysator besteht normalerweise aus einem Edelmetallkatalysator. Das Abgas wird dann auf eine Temperatur in der Gegend von 370°C (700°F) abgekühlt, Ammoniak zugefügt und der ammoniakhaltige Strom über einen zweiten Katalysator geführt, der entweder aus einem basischen Metallkatalysator oder einem Edelmetallkatalysator bestehen kann.

Die letzten scharfen politischen oder populären Angriffe zur Verringerung oder Vermeidung der Luftverunreinigung durch Kraftfahrzeuge ergaben eine intensive Untersuchung zur Modifizierung von Innenverbrennungsmotoren und deren Zubehörtel-

len, um die außer Frage stehenden Vorteile der Innenverbrennungsmotoren beizubehalten und mindestens ihre zugegebenerweise nachteiligen Effekte auf die Umgebung, in der die gesamte Bevölkerung leben muß, abzuschwächen.

Die vorliegende Erfindung stellt eine Verbesserung gegenüber derjenigen der US-Patentschrift 3 449 063 dar, die hier eingeschlossen wird. Der Zweck dieser Patentschrift wird überzeugend in Spalte 1, Zeile 20-26 dahingehend dargestellt, daß die dortige Erfindung ein Verfahren zur Verringerung des Gehaltes des Abgases von Innenverbrennungsmotoren an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxyd und Oxyden des Stickstoffs darstellt, wobei insbesondere die dortige Erfindung ein Verfahren zur Verringerung der schädlichen Bestandteile des Abgases durch Kontaktierung des Abgases zusammen mit Sauerstoff, Ammoniak und einem kupferhaltigen Katalysator betrifft.

Auch die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Fähigkeit von Ammoniak, Stickoxyde im Abgas in Gegenwart von Sauerstoff in begrenzten Mengen zu zerstören, indem ein ammoniakhaltiger Abgasstrom über einen Katalysator bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen geführt wird.

Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich von der Lehre der vorstehenden US-Patentschrift insofern, als die katalytische Bearbeitung des Abgasstromes in zwei unterschiedlichen Stufen ausgeführt wird, wobei bei einer bei hoher Temperatur und bei der zweiten bei einer niedrigeren und geregelten Temperatur gearbeitet wird. Die Anfangsreinigungsstufe wird direkt mit den sehr heißen Abgasen, wie sie den Motor verlassen, ausgeführt und

dient zur Verringerung des Gehaltes des Abgases an Kohlenmonoxyd und Kohlenwasserstoffen. Bei dieser Stufe wird kein Ammoniak zugesetzt. Der in gewissem Umfang gereinigte Abgasstrom aus der Anfangsstufe wird dann abgekühlt und mit einem geringen Zusatz von Ammoniak behandelt. Dieser abgekühlte und ammoniakhaltige Abgasstrom wird dann über ein zweites Katalysatorbett geführt, so daß sich ein sehr annehmbarer Abstrom ergibt.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dienen die beiliegenden Zeichnungen, worin

- Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Ausübung der Erfindung,
- Fig. 2 eine graphische Darstellung, die die Wirkung der Temperatur auf den Abbau von Stickoxyd darstellt,
- Fig. 3 eine graphische Darstellung, die die Wirksamkeit der Entfernung der Stickoxyde bei verschiedenen Höhen des Ammoniaks bei einer Arbeitsweise bei 454°C (850°F) darstellt, und
- Fig. 4 eine graphische Darstellung, die die chemischen Bestandteile eines normal arbeitenden Kraftfahrzeugmotors als Funktion des Gewichtsverhältnisses von Luft zu Brennstoff darstellt, zeigen.

In Fig. 1 ist schematisch ein System dargestellt, das zur Verringerung von Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffen und Stickstoffoxyden angewandt wurde, die aus einer Bank von Zylindern eines üblichen V-8-Zylinder-Kraftfahrzeugmotors herkommen. Es wird auf die Tatsache hingewiesen, daß der heiße Abgasstrom direkt zu dem ersten Katalysator zur Entfernung von Kohlenmonoxyd und Kohlenwasserstoffen geführt wird. Dieser Katalysator wirkt auf den unbehandelten Abgasstrom ein und ist zur Arbeit innerhalb eines sehr weiten Temperaturbereiches eingerichtet und ist tatsächlich nur insofern begrenzt, als der Strom ausreichend auf Arbeitshöhe erhitzt sein muß und daß ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Er ist zur Arbeit bei sämtlichen erhöhten Temperaturen, wie sie in Motorabgasen auftreten, geeignet. Der Abgasstrom aus dem ersten Katalysator wird durch einen Kühler geführt und dann durch den zweiten Katalysator oder den Stickoxydentfernungskatalysator geführt. Dieser Katalysator weist eine Begrenzung hinsichtlich der Temperatur auf und infolgedessen erfolgt die Kühlstufe.

Fig. 2 dient dazu, den Grund für die Abkühlung des Abgases vor der Behandlung mit dem Katalysator zur Zerstörung des Stickoxydes aufzuzeigen. Temperaturen nicht wesentlich oberhalb 480°C (900°F) sollten bei diesem Katalysator angewandt werden, da diese Temperaturen eine maximale Umwandlung des Stickoxydes sicherstellen und eine Schädigung des Katalysators, wie sie bei einem Betrieb bei höheren Temperaturen auftritt, vermeiden.

109824/1022

Fig. 3 stellt eine graphische Darstellung dar, die die katalytische Zerstörung des Stickoxyds unter Anwendung von Ammoniakzugaben entsprechend den Werten in der graphischen Darstellung zeigt. Die Figur enthält vier getrennte Kurven, die mit a, b, c und d bezeichnet sind. In Kurve a sind die Bedingungen dargestellt, die ohne Zugabe von Ammoniak erzielt werden. Die Kurven b, c und d geben die Werte bei fortschreitend größerem Zusetzen von Ammoniak wieder. Es ist darauf hinzuweisen, daß eine sehr zufriedenstellende Entfernung von Stickoxyd auch ohne Ammoniakzugabe möglich ist, jedoch nur über einen sehr engen Bereich des Sauerstoffgehaltes im Abgasstrom. Es war bis jetzt unmöglich, den Sauerstoffgehalt von handelsüblichen Motoren auf dieses Ausmaß exakt einzuregeln. Die Zugabe von kleinen Mengen an Ammoniak, wie durch die Kurven b, c und d angegeben, erweitert erheblich den zulässigen Bereich der Sauerstoffgehalte im Abgasstrom, die eine zufriedenstellende katalytische Reduktion von Stickoxyd zu Stickstoff ergeben.

Fig. 4 zeigt die Chemie eines Abgases eines normal betriebenen Kraftfahrzeugmotors und zeigt die Empfindlichkeit der Zusammensetzung des Abgases von dem Verhältnis von Luft/Brennstoff, insbesondere wenn dieses Verhältnis in irgendeiner Richtung vom stöchiometrischen Verhältnis abweicht. Ein Vergleich dieser Figur und der Fig. 3 zeigt die Bedeutung irgendeiner Erfindung, die die katalytische Reduktion von Stickoxyd unter einer breiten Streuung der Sauerstoffgehalte ermöglicht.

Die im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Katalysatoren vom Kupferoxydtyp sind bekannt und werden im einzelnen

sehr ausführlich in der US-Patentschrift 3 449 063 beschrieben. Außer diesen Ausführungsformen wird die nachfolgende Herstellung spezifischer Kupferoxydkatalysatoren zugefügt, die sich zur Herstellung sehr wirksamer Produkte als sehr geeignet erwiesen:

Ein Kupferoxydkatalysator wurde durch Imprägnierung eines Trägermaterials mit Kupfer-II-nitratlösung hergestellt. Eine Lösung mit einem Gehalt von 260 g Kupfer-II-nitrat-trihydrat, gelöst in 2 Liter Wasser, wurde hergestellt. Anschließend wurden 1,5 l eines aktivierten Aluminiumoxydträgers, der 5 % Kieselsäure enthielt, in diese Lösung während 2 1/2 Stunden eingetaucht. Nach der Dekantierung wurde der imprägnierte Träger bei 100°C über Nacht getrocknet und dann in einen Calciniertofen von 565°C während 1 1/2 Stunden gegeben. Nachdem der Katalysator eine halbe Stunde in einer Kupfer-II-nitratlösung eingetaucht wurde und bei 100°C über Nacht getrocknet wurde, wurde der Katalysator während 3 Stunden bei 590°C in einem Strom von strömender Luft calciniert.

Der auf diese Weise hergestellte Katalysator enthielt etwa 5 % Kupfer in Form von Kupferoxyd auf dem Träger.

Die erfindungsgemäß erforderlichen Edelmetallkatalysatoren sind in zahlreichen Gesichtspunkten ebenfalls bekannt. Ein besonders wirksames Herstellungsverfahren ist im Beispiel X der Britischen Patentschrift 693 648 angegeben, das zur Einfachheit nachfolgend wiederholt wird.

Ein ähnlicher Katalysator wie in Beispiel IX, jedoch mit einer niedrigen Dichte (0,45) wurde praktisch in der gleichen Weise wie in Beispiel IX hergestellt, jedoch die Aluminiumoxyd-Halogenkügelchen abweichend gealtert. Die Kügelchen wurden in diesem Beispiel in 1 Liter heißem Nujol bei einer Temperatur von 93-99°C während etwa 21 Stunden gealtert, das Nujol von den Kügelchen abgegossen und die Kügelchen dann in 1 Liter einer heißen Ammoniumhydroxyd-Lösung (5 Teile Wasser und 1 Teil konzentriertes Ammoniumhydroxyd) bei 93-99°C während etwa 24 Stunden gealtert. Die Kügelchen wurden dann gewaschen, getrocknet, calciniert und mit Platin gemäß Beispiel IX in praktisch der gleichen Weise wie in Beispiel IX zersetzt. Der auf diese Weise hergestellte Katalysator hatte eine Dichte von 0,45 (g/ccm) und enthielt 0,3 % Platin, 0,33 % gebundenes Fluor und 0,36 Gew.-% Chlor.

Die calcinierten Kügelchen wurden in eine wässrige Lösung von Chlorplatinsäure in einer Menge eingetaucht, daß sich ein Katalysator ergab, der 0,3 Gew.-% Platin enthielt. Die Lösung wurde bis zur Trockene abgedampft und die Kügelchen dann bei einer Temperatur von 99°C während einer Stunde getrocknet und schließlich bei einer allmählich ab 500°C ansteigenden Temperatur während eines Zeitraumes von 3 Stunden calciniert und dann bei dieser Temperatur während 3 Stunden gehalten.

Ammoniak wird am günstigsten und billigsten durch Vergasung von unter Druck stehendem wasserfreien flüssigen Ammoniak erhalten, jedoch ist die Erfindung in keiner Weise hierauf begrenzt. Sämtliche Verbindungen, die leicht Ammoniak freisetzen oder als chemisches Äquivalent wirken,

können an Stelle von Ammoniak eingesetzt werden. Ammoniumhydroxyd, Ammoniumcarbonat, Harnstoff, Hexamäthylentetramin, Hydrazin und Äthylendiamin gehören zu den Verbindungen, die sich erfolgreich an Stelle von Ammoniakgas beim vorliegenden Verfahren einsetzen lassen.

Zwei Katalysatoren wurden in Reihe im Abgassystem von einer Seite eines V-8-Motors, wie in Fig. 1 gezeigt, eingesetzt. Ein Wasserkühler wurde zur Kühlung des Abgases vor dem zweiten Katalysator angewandt. Der erste Katalysator, hauptsächlich zur Entfernung von CO und Kohlenwasserstoffen, bestand aus dem in der Britischen Patentschrift 693 648 beschriebenen Katalysator. Der zweite Katalysator zur Entfernung von NO bestand aus dem in dieser Patentschrift beschriebenen Platinkatalysator. Der Motor wurde mit einem Isooctanbrennstoff (AF = 14,8) bei 2000 Umdrehungen/min. und 39,4 cm Hg. (absolut) betrieben. Die bei einer Abgastemperatur von 316°C (600°F) vor dem zweiten Katalysator und bei Zugabe von 0,05 cfm gasförmigem Ammoniak zu dem Abgas an dieser Stelle erhaltenen Ergebnisse waren folgende:

	<u>NO</u> <u>ppm</u>	<u>CO</u> <u>Mol %</u>	<u>HC</u> <u>ppm</u>	<u>O₂</u> <u>Mol %</u>	<u>CO₂</u> <u>Mol %</u>
Vor dem 1. Katalysator	1508	1,55	335	0,85	12,60
Vor dem 2. Katalysator	665	0,52	65	0,20	13,43
Nachdem 2. Katalysator	295	0,29	45	0,05	13,60

Das Volumen des ersten Katalysators betrug 1311 cm³ (80 in³) und das des zweiten betrug 3851 cm³ (235 in³).

Durch den ersten Katalysator wurde hauptsächlich CO und Kohlenwasserstoffe aus dem Abgas entfernt, jedoch war der Katalysator auch zur Entfernung von etwas NO wirksam.

Der zweite Katalysator ist zur NO-Entfernung nach der Abkühlung des Abgases und der Zugabe von Ammoniak selbst in Gegenwart von Sauerstoff wirksam. Zusätzlich wird eine Entfernung von Kohlenwasserstoffen und CO ebenfalls beobachtet.

Der vorstehend aufgeführte Kupferoxydkatalysator wurde unter den vorstehend angegebenen Bedingungen untersucht, jedoch betrug die Temperatur des Abgases vor dem zweiten Katalysator 380°C (715°F) und das Verhältnis A/F war 15,1. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	<u>NO</u> <u>ppm</u>	<u>CO</u> <u>Mol %</u>	<u>HC</u> <u>ppm</u>	<u>O₂</u> <u>Mol %</u>	<u>CO₂</u> <u>Mol %</u>
Vor dem 1. Katalysator	1543	1,10	255	0,85	12,60
Vor dem 2. Katalysator	590	0,52	45	0,20	13,09
nach dem 2. Katalysator	95	0,25	35	0	13,25

Die folgenden Werte erläutern die Selektivität des Ammoniaks zur Entfernung von NO selbst in Gegenwart von 1 % und 2 % Sauerstoff. Die Einlaßtemperatur des Abgases lag zwischen 400 und 454°C (750 - 850°F).

a	b	c	d
NH ₃ Zugabe (ppm)	Einlaß O ₂ (Mol %)	entferntes NO (ppm)	verbliebenes NO (ppm)
11 150	2	2 800	300
6 370	1	1 760	320
417	1	1 080	1 000

e	f
entferntes O ₂ (ppm)	verbliebenes O ₂ (ppm)
11 500	6 000
3 500	3 500
2 500	4 500

Aus den Spalten d und f ergeben sich die Konzentrationen an in dem Abgas verbliebenen NO und O₂; in jedem Fall ist die Konzentration an O₂ beträchtlich größer als der Wert von NO am Austritt des Converters. Die ausgezeichnete Selektivität von NH₃ als Reduktionsmittel ergibt sich aus der letzten Zeile der Tabelle, wonach 417 ppm NH₃ einen Betrag von 1080 ppm NO in Gegenwart von überschüssigem O₂ im Abgas entfernten. Der Betrag an vermindertem O₂ (Spalte e) ist beträchtlich höher als derjenige an entferntem NO (Spalte c) in jedem Fall. Dies beruht darauf, daß CO, H₂ und Kohlenwasserstoffe ebenfalls mit O₂ zusammen mit NH₃ unter Verringerung der Konzentration an O₂ reagieren.

Ein Katalysatorconverter, der 6555 cm³ (400 in³) eines Platinkatalysators enthielt, wurde in das Abgassystem 30,5 cm von dem Abgasverteilungsflansch an einer Seite eines V-8-Motors in einem Kraftfahrzeug eingebaut. Das Kraftfahrzeug wurde mit der Bedingung Cruise 50 mit einem Chassisdynamometer mit einem nichtgebleiten Brennstoff betrieben. Die folgenden Werte wurden bei einem Verhältnis A/F von 14,7, einer Abgastemperatur von 638°C (1180° F) bei einem Ammoniakzusatz von 0,1 cfm zu dem Abgas vor dem Katalysator erhalten:

	<u>NO</u> <u>ppm</u>	<u>CO</u> <u>Mol %</u>	<u>HC</u> <u>ppm Hexan</u>	<u>O₂</u> <u>Mol %</u>	<u>CO₂</u> <u>Mol %</u>
Vor dem Katalysator	3360	0,29	150	0,5	14,51
Nach dem Katalysator	4000	0,07	10	-	-

Der gleiche Converter von 6550 cm³ (400 in³) wurde dann 1,5 m weiter stromabwärts in der Abgasleitung nach einem Katalysator-converter, der 1890 cm³ (117 in³) eines Platinkatalysators enthielt, angebracht. Die Anordnung war ähnlich wie in Fig. 1, jedoch wurde keine Wasserkühlung angewandt.

Die folgenden Werte wurden bei einem Verhältnis A/F von 14,9, einer Abgastemperatur von 5593^oC (1100^oF) am Einlaß zu dem Converter von 6555 cm³ (400 in³) mit einem erneuten Zusatz von 0,1 cfm Ammoniak zu dem Abgas vor dem zweiten Katalysator erhalten:

	<u>NO</u> <u>ppm</u>	<u>CO</u> <u>Mol %</u>	<u>HC</u> <u>ppm Hexan</u>	<u>O₂ (berechn.)</u> <u>Mol %</u>	<u>CO₂</u> <u>Mol %</u>
Vor dem 1. Katalysator (1890 cm ³)	3265	0,22	137	1,06	14,25
Vor dem 2. Katalysator (6555 cm ³)	2945	0,07	10	0,84	14,89
Nach dem 2. Katalysator	60	0,07	10	-	14,57

Die Werte zeigen den Vorteil von zwei Katalysatoren in Reihe zur Bekämpfung von NO, CO und Kohlenwasserstoffen. Der Converter von 6555 cm³ ist weit wirksamer zur NO-Entfernung, wenn er auf den ersten Katalysator folgt, aufgrund von niedrigeren Temperaturen, niedrigeren CO-Konzentrationen oder höheren Sauerstoffwerten oder einer Kombination dieser Faktoren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Abgasstromes eines inneren Verbrennungsmotors, der erheblich verringerte Prozentsätze an Kohlenmonoxyd, unverbranntem Kohlenwasserstoff und Oxyden des Stickstoffs enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der innere Verbrennungsmotor mit einem Gewichtsverhältnis von Luft zu Brennstoff, das auf einen Wert nicht wesentlich niedriger als den stöchiometrischen Wert eingestellt ist, betrieben wird, so daß unannehmbar hohe Konzentrationen an Oxyden des Stickstoffes in dem Abgasstrom gebildet werden, der Abgasstrom direkt von dem Motor zu einem katalytischen Converter zur Zerstörung einer wesentlichen Fraktion an Kohlenmonoxyd und unverbrannten Kohlenwasserstoffen bei hoher Temperatur geführt wird, das Abgas, das hinsichtlich Kohlenmonoxyd und unverbrannten Kohlenwasserstoffen verarmt ist, auf eine Temperatur nicht wesentlich oberhalb von 480°C (900°F) abgekühlt wird, Ammoniak zu dem abgekühlten Strom in einer Menge zur Zerstörung eines wesentlichen Anteils der Oxyde von Stickstoff trotz der Anwesenheit von Sauerstoff zugesetzt wird und dieser abgekühlte und ammoniakhaltige Abgasstrom über einen Katalysator, der zur Umsetzung von Ammoniak und den Oxyden des Stickstoffs unter Bildung von nichtstörendem Stickstoff und Wasser geeignet ist, geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ammoniak mindestens teilweise durch eine der Verbindungen Ammoniumhydroxyd, Ammoniumcarbonat, Harnstoff, Hexamäthylentetramin, Hydrazin oder Äthylendiamin ersetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren entweder auf der Basis von Kupferoxyden oder auf der Basis von Edelmetallen verwendet werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als erster Katalysator einer auf der Basis eines Edelmetalls und als zweiter Katalysator einer auf der Basis von Kupferoxyd verwendet wird.

14
Leerseite

ORIGINAL INSPECTED

- 17 -

FIG. 1

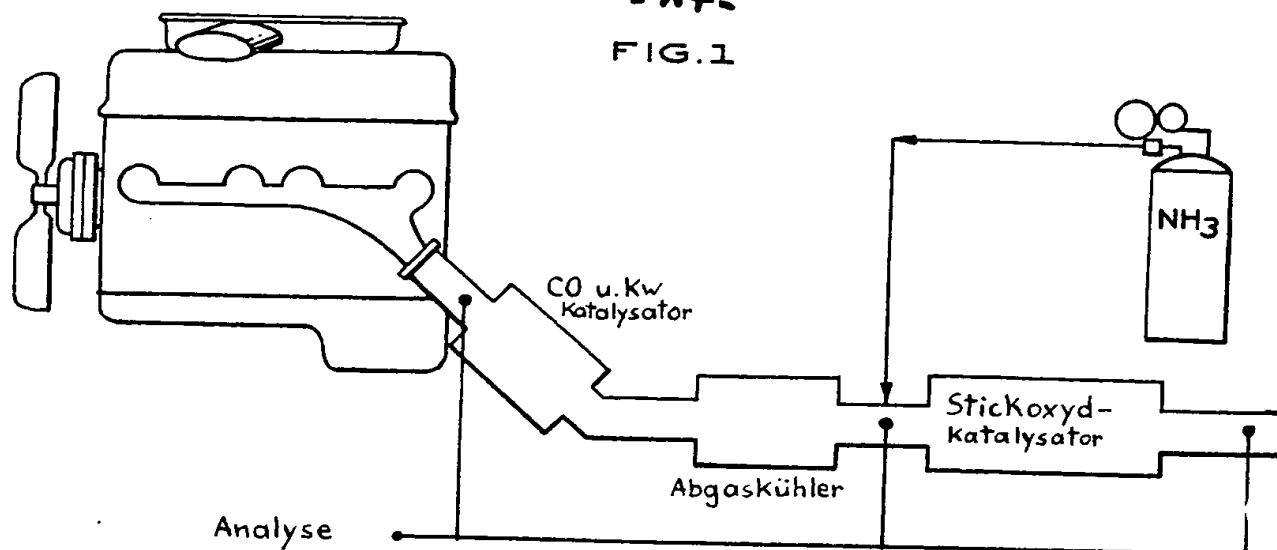
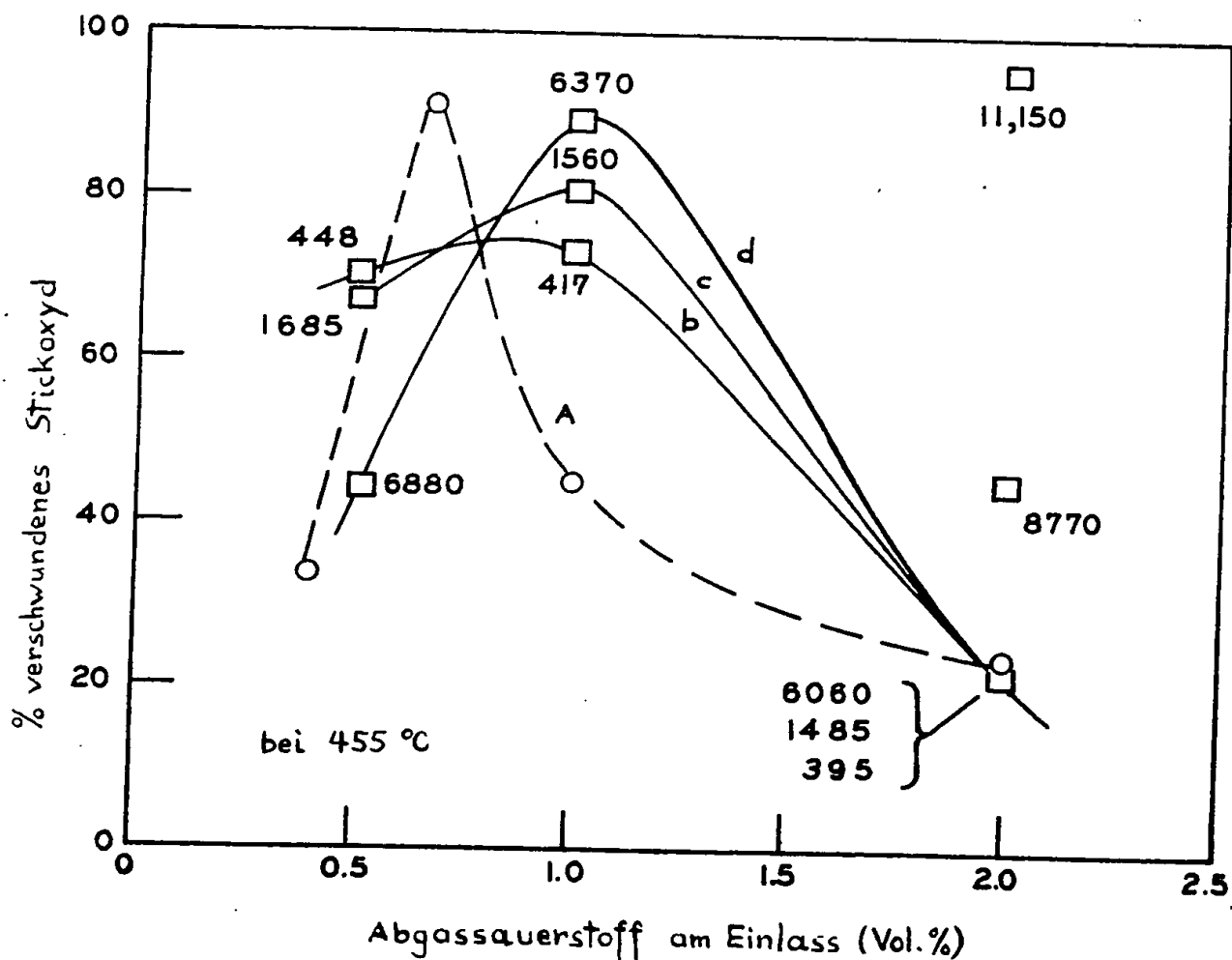


FIG. 3



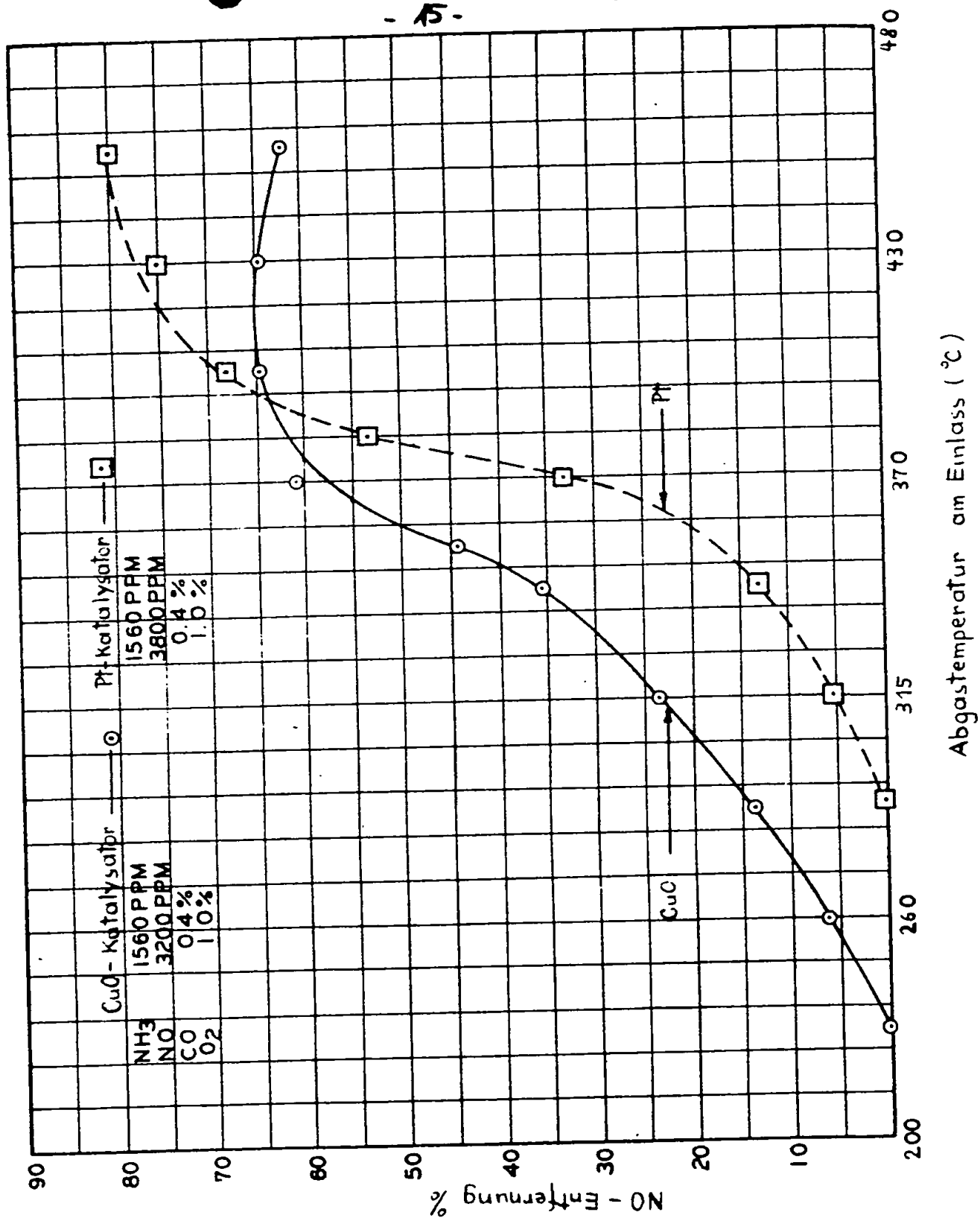


FIG. 2

109824/1022

-16.

Docket # E-40179

Applic. # _____

Applicant: Rolf Brück

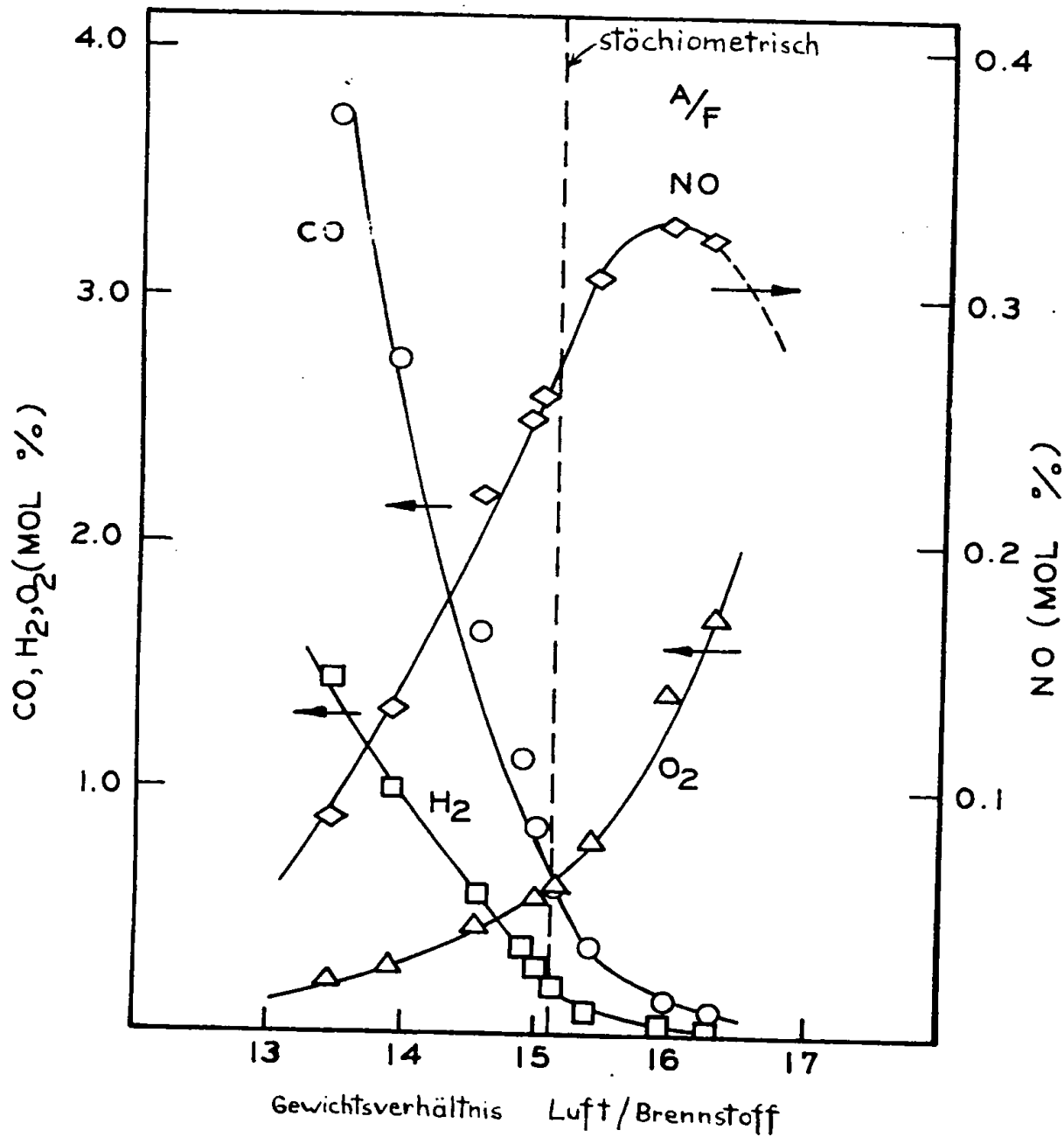
FIG. 4

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100 Fax: (954) 925-1101



US-51 Ford-Werke AG.

109824/1022